

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. November 2001 (22.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/87809 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 29/141**, 31/02 (74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner** usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/05676** (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
17. Mai 2001 (17.05.2001)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
100 24 542.0 18. Mai 2000 (18.05.2000) **DE**
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **HOFFMANN, Herwig** [DE/DE]; Knietischstrasse 21, 67227 Frankenthal (DE). **RÖPER, Michael** [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, 67157 Wachenheim (DE). **BLANKERTZ, Heinrich-Josef** [DE/DE]; Im Elster 18, 67147 Forst (DE). **STROHMEYER, Max** [DE/DE]; Woogstrasse 41, 67117 Limburgerhof (DE). **WALZ, Helmut** [DE/DE]; Osloer Weg 18, 67069 Ludwigshafen (DE). **ZINKE-ALLMANG, Helmut** [DE/DE]; Mittelberg 4, 67098 Bad Dürkheim (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING SATURATED C₃-C₂₀ ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GESÄTTIGTEN C₃-C₂₀-ALKOHOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing saturated C₃-C₂₀ alcohols, which is characterized by passing a liquid hydrogenation additive that contains at least one C₃-C₂₀ aldehyde through the bed of a hydrogenation catalyst in the presence of a hydrogen-containing gas. The inventive method is further characterized by adding to the hydrogenation additive a saline base that is soluble therein and that gives a homogenous mixture. The addition of said base allows to reduce side reactions such as acetalation, aldolization, Tishchenko reaction or the formation of ethers.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von gesättigten C₃-C₂₀-Alkoholen, bei dem man einen flüssigen Hydrierzulauf, der wenigstens einen C₃-C₂₀-Aldehyd enthält, in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Gases über ein Bett eines Hydrierkatalysators leitet, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Hydrierzulauf eine darin homogen lösliche Menge einer salzartigen Base zusetzt. Durch den Basenzusatz werden Nebenreaktionen, wie die Acetalisierung, Aldolisierung, Tishchenko-Reaktion oder Etherbildung, zurückgedrängt.

WO 01/87809 A1

Verfahren zur Herstellung von gesättigten C₃-C₂₀-Alkoholen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
5 von gesättigten C₃-C₂₀-Alkoholen, bei dem man einen flüssigen Hydrierzulauf, der wenigstens einen C₃-C₂₀-Aldehyd enthält, in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Gases über ein Bett eines Hydrierkatalysators leitet.

10 Die katalytische Hydrierung von Aldehyden zur Gewinnung von Alkoholen ist ein seit Jahrzehnten ausgeübtes großtechnisches Verfahren, bei dem eine Vielzahl von Katalysatoren, die im Allgemeinen aus Elementen der VI. bis VIII. sowie der I. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere aus den Elementen Chrom, Mangan, Eisen,
15 Kobalt, Nickel und/oder Kupfer, bestehen, eingesetzt werden. Solche Katalysatoren sind z. B. in der DE-A 32 28 881, DE-A 26 28 987 und DE-A 24 45 303 beschrieben. Die nach diesen Verfahren hergestellten Alkohole finden breite Verwendung, z. B. als Lösungsmittel oder als Weichmacheralkohole.

20

Bei der Hydrierung, insbesondere bei hohen Hydriertemperaturen, laufen neben der erwünschten Hydrierung des Aldehyds zum Alkohol verschiedene unerwünschte Nebenreaktionen, wie Acetalisierungen oder Aldolisierungen, die Tschitschenko-Reaktion oder die Ether-
25 bildung, ab. Diese Nebenreaktionen haben eine Erniedrigung der Produktausbeute zur Folge und erfordern einen erhöhten Aufwand bei der Reinigung des Hydrierprodukts, um den betreffenden Alkohol in der gewünschten Reinheit zu erhalten.

30 Zur Vermeidung derartiger Nebenreaktionen empfiehlt die DE-A 26 28 897, dem Hydrierzulauf Wasser zuzusetzen. Diese Maßnahme weist aber eine Reihe von Nachteilen auf; so erhöht sich z. B. der zur destillativen Reinigung der erhaltenen Alkohole benötigte Energieaufwand beträchtlich.

35

Eine andere Möglichkeit zur Verringerung der Nebenproduktbildung besteht in der Erhöhung des Wasserstoffdruckes bei der Hydrierung, wodurch sich die Geschwindigkeit der Hydrierreaktion erhöht, während die Reaktionsgeschwindigkeit der vom Wasserstoff-
40 druck unabhängigen Nebenreaktionen gleichbleibt. Insgesamt nimmt damit die Selektivität bezüglich des gewünschten Hydrierprodukts zu.

2

Eine Erhöhung des Wasserstoffdruckes ist jedoch mit einem hohen apparativen Aufwand verbunden, da aus Sicherheitsgründen Druckreaktoren mit stärkeren Wandungen verwendet und weitere Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden müssen.

5

Die DE-PS 16 43 856 beschreibt die Hydrierung von Aldehyden mittels eines kupfer- und/oder nickelhaltigen Katalysators, dessen Oberfläche durch Behandlung mit Alkalimetallhydroxiden auf einen pH-Wert von 6 bis 10 eingestellt wurde. Diese Druckschrift stellt
10 ausdrücklich auf die Verwendung der so vorbehandelten Katalysatoren bei der Gasphasenhydrierung ab. Ihre Verwendung bei der Flüssigphasenhydrierung ist nur bedingt möglich. Üblicherweise wird das Alkalihydroxid durch den flüssigen Hydrierzulauf bzw. die flüssigen Hydrierungsprodukte ausgewaschen und aus dem Reaktions-
15 system entfernt, so dass die Vorteile der Oberflächenbehandlung des Katalysators nur kurzfristig sind.

Die JP 172 838 A betrifft die Hydrierung von C₅- und höheren Aldehyden an einem Nickel-Chrom-Katalysator in Gegenwart eines tertiären aliphatischen Amins.
20

Die JP 171 447 A betrifft die Hydrierung von C₄-Aldehyden zu Butanol an einem Nickel-Chrom-Katalysator in Gegenwart eines tertiären aliphatischen Amins. Bei den beiden letztgenannten Verfahren
25 wird das zugesetzte Amin durch anschließende Destillation vom Hydrierungsprodukt abgetrennt und zweckmäßigerweise in die Hydrierung zurückgeführt. Bei der Destillation wird allerdings nicht reines Amin zurückgewonnen, sondern es wird ein Gemisch des Amins mit sogenannten Hochsiedern, d. h. den bei der Hydrierung von Al-
30 dehyden entstehenden, höher als der Zielalkohol siedenden Nebenprodukten, erhalten. Die Rückführung des Amin/Hochsieder-Gemisches bedingt, dass stets ein Ballast an Hochsiedern durch die Hydrierung und Destillation im Kreis gefahren wird. Da zur Vermeidung von Aufpegelungen immer ein Teil der Hochsieder ausge-
35 schleust werden muß, der der Bildungsrate der Hochsieder entspricht, sind Aminverluste unvermeidbar und stellen eine zusätzliche wirtschaftliche Belastung für das Verfahren dar.

Die WO 96/26173 beschreibt ein Verfahren zur destillativen Reinigung von C₃-C₁₀-Alkoholen, wobei man in Gegenwart eines Alkali-
40 hydroxids destilliert. Diese Druckschrift enthält keinen Hinweis darauf, einem flüssigen Hydrierzulauf eine salzartige Base zuzusetzen.

45 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung gesättigter Alkohole aus Aldehyden durch Flüssigphasenhydrierung anzugeben, bei dem die Bildung un-

3

erwünschter Nebenprodukte, insbesondere bei Hydriertemperaturen von 150°C und mehr, unterdrückt ist und das frei von den Nachteilen der bekannten Hydrierverfahren ist.

- 5 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, bei dem man einen einen flüssigen Hydrierzulauf, der wenigstens einen C₃-C₂₀-Aldehyd enthält, in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Gases über ein Bett eines Hydrierkatalysators leitet, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man dem Hydrierzulauf eine darin
- 10 homogen lösliche Menge einer salzartigen Base $[M^+]_n [A^n-]$ zusetzt, worin $[M^+]$ für ein Alkalimetallion oder das Äquivalent eines Erdalkalimetallions; $[A^n-]$ für ein Anion einer Säure mit einem pK_s-Wert von mehr als 2, und n für die Wertigkeit des Anions steht.

15

Der Basenzusatz zum Hydrierzulauf bewirkt, daß die eingangs geschilderten Nebenreaktionen selbst bei Hydriertemperaturen von 150°C und mehr weitestgehend zurückgedrängt werden und man auch bei diesen Hydriertemperaturen sehr reine Alkohole erhält.

20

Die Art der verwendeten salzartigen Base ist im Allgemeinen nicht kritisch, solange die verwendete salzartige Base zumindest in geringer Konzentration im Hydrierzulauf homogen löslich ist und keine unerwünschten Nebenreaktionen mit dem Aldehyd eingeht.

- 25 Dementsprechend kann eine Vielzahl salzartiger Basen im erfindungsgemäßen Verfahren mit Erfolg eingesetzt werden.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten Basen sind salzartig, d. h. sie sind aus Kationen und Anionen aufgebaut; sie umfassen wenigstens
- 30 ein Alkali- oder Erdalkalimetallkation, wie Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumionen, und ein basisches Anion. Die korrespondierende Säure des basischen Anions weist einen pK_s-Wert von mehr als 2, vorzugsweise mehr als 4, insbesondere mehr als 8, auf. Bei dem zur Charakterisierung der Säurestärke
- 35 der korrespondierenden Säure herangezogenen pK_s-Wert handelt es sich um den negativen dekadischen Logarithmus der Dissoziationskonstante der Säure in verdünnter wässriger Lösung. Die pK_s-Werte zahlreicher Säuren sind tabelliert und finden sich z. B. im CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76. Aufl. 1995, CRC Press; Or-
- 40 ganikum, Autorenkollektiv, 16. Aufl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1986, S. 138; Sykes P., Reaktionsmechanismen der Org. Chemie, 8. Aufl. 1982, S. 307.

- Geeignete basische Anionen sind Hydroxid (14), Carbonat (10,33),
- 45 Hydrogencarbonat (6,35), Phosphat (12,35), Amid (35), Hydrid (39); Alkoholate, insbesondere C₁-C₄-Alkanolate, wie Methanolat (16), Ethanolat, n- und iso-Propanolat, Butanolat; Phenolat (10); Car-

boxylate, wie Acetat (4,76) oder Benzoat (4,21); Carbanionen, wie Butyl (50), Cyclopentadienyl oder Phenyl (40). Die Werte in Klammern geben den pKs-Wert der jeweiligen korrespondierenden Säure an. Neben dem Hydridion selbst kommen auch komplexe Hydride in Betracht, die als Addukte des Hydridions aufgefasst werden können und deren Basizität im Wesentlichen auf das Hydridion zurückgeht, z. B. komplexe Hydride wie $[\text{BH}_4]^-$ oder $[\text{BHR}_3]^-$ (mit $\text{R} = \text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, z. B. s-Butyl).

10 Im Allgemeinen sind Hydroxid oder Carbonat bevorzugt.

Zweckmäßige salzartige Basen sind vor allem die Alkalimetallhydroxide und/oder -carbonate, wie Lithium-, Kalium- und Natriumcarbonat, sowie Lithium-, Natrium- und Kaliumhydroxid. Im Allgemeinen sind Natrium- und/oder Kaliumhydroxid bevorzugt. Mit besonderem Vorteil können aber auch Natrium- und/oder Kaliumalkoholate, wie das -methanolat oder -ethanolat oder das Alkoholat des Alkohols, der das Hydrierungsprodukt des im Hydrierzulauf enthaltenen Aldehyds ist, eingesetzt werden.

20

Die salzartigen Basen werden dem Hydrierzulauf im Allgemeinen in einer Menge zugesetzt, die auf Neutralisationsäquivalent-Basis 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise 0,1 bis 1000 Gew.-ppm, insbesondere 0,1 bis 100 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 50 Gew.-ppm und insbesondere 1 bis 20 Gew.-ppm, bezogen auf den im Hydrierzulauf enthaltenen Aldehyd, Kaliumhydroxid entspricht. Bei einwertigen basischen Anionen wird z. B. eine der angegebenen Menge Kaliumhydroxid entsprechende molare Menge salzartige Base, bei zweiwertigen basischen Anionen die halbe molare Menge verwendet. Es können auch Gemische unterschiedlicher Basen zugegeben werden.

Aufgrund der geringen eingesetzten Konzentrationen der salzartigen Basen sowie des im Allgemeinen geringen Preises dieser Basen ist eine Rückgewinnung nicht erforderlich oder zweckmäßig.

Der flüssige Hydrierzulauf kann aus einem oder mehreren unverdünnten Aldehyden bestehen. Vorzugsweise werden die Aldehyde jedoch als Lösung in einem inerten Verdünnungsmittel eingesetzt. Geeignete inerte Verdünnungsmittel sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Ether, wie Diethylether, oder Alkohole. Besonders bevorzugt werden Alkohole als Verdünnungsmittel verwendet, insbesondere derjenige Alkohol, der das Hydrierungsprodukt des zu hydrierenden Aldehyds ist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird hierzu eine Teilmenge des Hydrierungsproduktes zurückgeführt und mit dem zu hydrierenden Aldehyd vermischt. Falls verwendet, wird das inerte Verdünnungsmittel vorzugsweise in einer Menge von

5

0,1 bis 100 Gewichtsteilen, insbesondere 1 bis 50 Gewichtsteile und besonders bevorzugt 5 bis 20 Gewichtsteilen, bezogen auf 1 Gewichtsteil eingesetzten Aldehyd, verwendet. Wird die Hydrierung adiabatisch durchgeführt, d. h. unter Abführung der Reaktions-
5 wärme durch das Reaktionsprodukt, wird die Menge des verwendeten inerten Verdünnungsmittels zweckmäßigerweise so bemessen, daß der Temperaturgradient über das Bett des körnigen Katalysators 40°C nicht übersteigt. Wird der Hydrierreaktor hingegen isotherm be-
trieben, kann der Anteil des inerten Verdünnungsmittels im Hy-
10 drierzulauf praktisch beliebig gewählt werden.

Der Hydrierzulauf enthält in der Regel Spuren von Wasser z.B. in der Größenordnung von 1 ppm bis 1 Gew.-%, die durch die Edukte in den vorhergegangenen Synthesestufen eingeführt oder durch Kon-
15 densationsreaktionen gebildet worden sind. Diese Spuren von Wasser sind unkritisch für das erfindungsgemäße Verfahren. Bei Verwendung anderer salzartiger Basen als Hydroxiden können durch Umprotonierung und/oder Hydrolyse daraus Hydroxidionen gebildet werden, was im Einklang mit der Erfindung steht.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl chargenweise als auch kontinuierlich, z. B. mit Hilfe von Rohrreaktoren oder Reaktorkaskaden, durchgeführt werden. Das Bett des Katalysators ruht im Allgemeinen auf einem geeigneten Halteorgan im Reaktor. Der Hy-
25 drierreaktor kann sowohl in der Sumpf- oder in der Rieselfahrweise betrieben werden. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in einer Reaktorkaskade, insbesondere einer Kaskade aus zwei bis fünf Reaktoren, ausgeübt.

30 Die Zugabe der salzartigen Base kann in fester oder gelöster Form erfolgen; sie erfolgt vorzugsweise in Form ihrer Lösung in Wasser oder einem Alkohol, insbesondere dem Alkohol, der das Hydrierungsprodukt des im Hydrierzulauf enthaltenen Aldehyds ist. Z. B. sind 1 bis 40 gewichtsprozentige Lösungen geeignet. Man kann die
35 Base und den Hydrierzulauf getrennt voneinander in den Hydrierreaktor einführen, wobei sich das Gemisch aus Base und Hydrierzulauf in situ im Reaktor bildet. Insbesondere bei der kontinuierlichen Betriebsweise wird jedoch vorzugsweise ein vorgeformtes Gemisch aus Base und Hydrierzulauf in den Reaktor geleitet. Wird,
40 wie in einer bevorzugten Ausführungsform, eine Teilmenge des Hydrierungsproduktes als Verdünnungsmittel vor den Hydrierreaktor zurückgeführt, erfolgt die Dosierung der Base mit Vorteil in den Rückführstrom, bevor dieser mit dem zu hydrierenden Aldehyd vermischt wird. Auf diese Weise vermeidet man lokale Konzentrations-
45 maxima der Base beim Kontakt mit dem Aldehyd, die zu unerwünschter Aldolisierung führen können. Wird eine Reaktorkaskade benutzt, kann die erforderliche Basenmenge mit dem Hydrierzulauf in

den ersten Reaktor der Kaskade geleitet werden; es ist aber auch möglich, die Base separat in jeden einzelnen Reaktor der Kaskade zu dosieren. Vorzugsweise wird die gesamte Basenmenge gemeinsam mit dem Hydrierzulauf in den ersten Reaktor der Kaskade eingeleitet.

Als Hydrierkatalysator werden die üblicherweise zur Hydrierung von Aldehyden zu Alkoholen herangezogenen Katalysatoren verwendet. Die Art des verwendeten Katalysators ist nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung; die vorteilhaften Effekte, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzielt werden, sind von der Art des verwendeten Hydrierkatalysators im Allgemeinen unabhängig. Dementsprechend kann im erfindungsgemäßen Verfahren eine Vielzahl von Hydrierkatalysatoren verwendet werden, beispielsweise metallhaltige Trägerkatalysatoren mit Metallen der I., VII. und/oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems als katalytisch aktiven Komponenten, insbesondere Trägerkatalysatoren mit Rhenium, Platin, Palladium, Rhodium und/oder Ruthenium als katalytisch aktiven Komponenten und Trägermaterialien wie Aluminiumoxid, Titandioxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid, Bariumsulfat; oder Fällungskatalysatoren, die mindestens ein Element aus der I., VI., VII. und/oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems enthalten, beispielsweise solche Katalysatoren, wie sie in der DE-A 32 28 881, DE-A 26 28 987 und DE-A 24 45 303 beschrieben sind. Die Katalysatoren liegen vorzugsweise in körniger Form vor und weisen im Allgemeinen eine Teilchengröße von 3 bis 10 mm auf. Die Katalysatoren können in einem oder mehreren Betten im Reaktor angeordnet sein. In den verschiedenen Betten eines Reaktors bzw. den verschiedenen Reaktoren einer Reaktorkaskade können unterschiedliche Katalysatoren verwendet werden.

Das wasserstoffhaltige Gas enthält vorzugsweise mehr als 80 mol-% Wasserstoff; es besteht insbesondere im Wesentlichen aus Wasserstoff. Das wasserstoffhaltige Gas kann im Gleich- oder Gegenstrom zum Hydrierzulauf über das Bett des Hydrierkatalysators geführt werden. Es wird vorzugsweise im Gleichstrom geführt. Die Menge des zugeführten wasserstoffhaltigen Gases wird zweckmäßiger Weise so bemessen, dass das 1,0 bis 1,15-fache der stöchiometrisch erforderlichen Wasserstoffmenge zur Verfügung steht.

Die Hydrierung der Alkohole kann unter an sich üblichen Bedingungen erfolgen. Im Allgemeinen werden dabei erhöhte Temperaturen, z. B. von 100 bis 300°C, vorzugsweise von 120 bis 250°C und insbesondere von 130 bis 200°C, sowie Drücke von 1 bis 700 bar, vorzugsweise von 5 bis 300 bar und besonders bevorzugt von 30 bis 50 bar eingestellt. Die Katalysatoren werden im Allgemeinen mit 0,01 bis 2, vorzugsweise mit 0,1 bis 1 und insbesondere mit 0,2 bis

7

0,5 l Aldehyd/l Katalysator pro Stunde belastet. Der Zusatz von Wasser zum Hydrierzulauf ist beim erfindungsgemäßen Verfahren möglich, aber nicht erforderlich.

- 5 Die Aufarbeitung der Alkohole erfolgt in der Regel destillativ nach an sich bekannten Verfahren.

Bei den zu hydrierenden Aldehyden handelt es sich vorzugsweise um aliphatische C₃- bis C₂₀-, insbesondere C₃- bis C₁₅-Aldehyde, die
10 geradkettig oder verzweigt sein und zusätzlich Doppelbindungen im Molekül enthalten können. Die einsetzbaren Aldehyde unterliegen keinen prinzipiellen Beschränkungen. Geeignete Aldehyde, die von besonderer wirtschaftlicher Bedeutung sind, sind beispielsweise Propanal, n-Butanal, iso-Butyraldehyd, Hexanal, Ethylhexanal,
15 Ethylhexenal, Nonenal, Nonanal, Decanal, Decenal sowie die Hydroformylierungsprodukte von Trimer- und Tetramerpropylen sowie Dimer- und Trimerbuten.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen
20 auf:

Die bei der Hydrierung von Aldehyden in der Flüssigphase auftretenden Nebenreaktionen der Acetal- und Etherbildung werden stark zurückgedrängt. Der bisher übliche Zusatz von Wasser zum Hydrier-
25 zulauf kann reduziert oder gänzlich unterlassen werden. Dadurch kann der Energieaufwand in der nachfolgenden Destillation des Hydriertrags deutlich reduziert werden, da das Wasser im Regelfall über Kopf abdestilliert wird. Die Hydriertemperatur kann erhöht werden, ohne dass eine Zunahme von Nebenreaktionen zu be-
30 fürchten ist. Dadurch kann die Raum-Zeit-Ausbeute erhöht werden; beispielsweise konnte durch eine Erhöhung der Hydriertemperatur von 140 auf 150°C bei der Hydrierung von Butanal die Belastung des Katalysators mit Butanal bei gleicher Butanolausbeute um 25% ge-
steigert werden. Eine Zunahme der Etherbildung bei der Erhöhung
35 der Hydriertemperatur, wie sie ohne Basenzusatz zu erwarten ist, wurde nicht beobachtet. Durch die Erhöhung der Hydriertemperatur wird die Hydrierwärme auf höherem Temperaturniveau freigesetzt und kann beispielsweise im Wärmeverbund der Hydrieranlage zur Erzeugung von 4-bar-Dampf genutzt werden. Dies führt zu einer be-
40 trächtlichen Energieeinsparung.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

Beispiele

Die Hydrierung der Aldehyde wurde in einer Reaktorkaskade, bestehend aus einem adiabatisch betriebenen ersten Reaktor eines Inhalts von 1450 l und einem isotherm bei 130°C betriebenen zweiten Reaktor eines Inhalts von 225 l durchgeführt.

Der Hydrierzulauf aus n-Butanal (erhalten durch die Hydroformylierung von Propen) und Rohbutanol wurde den beiden Reaktoren in der Weise zugeführt, dass die Flüssigkeitsbelastung pro m² Reaktorquerschnittsfläche nicht weniger als 20 m³ pro Stunde betrug. Das Rohbutanol mit dem das Butanal im Hydrierzulauf vermischt wurde, war vorher mittels einer Umwälzpumpe aus dem Sumpf des ersten Hydrierreaktors abgezogen worden. Der zweite Reaktor diente als Nachreaktor, um das im ersten Reaktor nur unvollständig umgesetzte Butanol vollends zu hydrieren. Die Zusammensetzung des Hydrieraustrags wurde vor seiner Destillation gaschromatographisch bestimmt.

20 Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

In der oben beschriebenen Apparatur wurden 2900 kg eines modifizierten Adkins-Katalysators (Lit.: J. Am. Chem. Soc. 51, 2430 (1929); J. Am. Chem. Soc. 54, 4678 (1932)), der im nicht reduzierten Zustand 35 Gew.-% Kupfer, berechnet als Cu, 31 Gew.-% Chrom, berechnet als Cr, 2,0 Gew.-% Barium, berechnet als Ba und 2,5 Gew.-% Mangan, berechnet als Mn, enthielt, wie oben angegeben mit einem Hydrierzulauf belastet, der aus 325 Gew.-Teilen n-Butanal und 5000 Gew.-Teilen im Kreis geführtem Rohbutanol zusammengesetzt war. Der Adkins-Katalysator war vor seiner Verwendung bei 300°C so lange im Wasserstoffstrom reduziert worden, bis kein Wasser mehr gebildet wurde. Der Wasserstoffdruck im Reaktor betrug 40 bar, die Temperatur am Eingang der Katalysatorschüttung betrug 103°C, am Ausgang des ersten Reaktors betrug sie 132°C. In dieser Weise wurde der Reaktor 180 Tage lang betrieben. Das dabei gewonnene Rohbutanol hatte die folgende Zusammensetzung (wasserfrei):

n-Butanol	98,85 Gew.-%
Di-n-butylether	0,11 Gew.-%
40 Butylbutyrat	0,12 Gew.-%
Butyraldehyd-di-n-butylacetal	0,89 Gew.-%

Die Carbonylzahl nach DIN 53 173 als Maß für den Restaldehydgehalt wurde zu 0,1 g/g Rohbutanol ermittelt. Die Carbonylzahl ist diejenige Menge Kaliumhydroxyd in mg, die der Chlorwasserstoff-

menge äquivalent ist, welche bei der Oximierung von 1 g Substanz aus Hydroxylamoniumchlorid frei wird.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

5

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde ein Hydrierzulauf aus 430 Gew.-Teilen n-Butanal und 5000 Gew.-Teilen Rohbutanol hydriert, wobei dem Hydrierzulauf 3 Gew.-ppm Kaliumhydroxid, bezogen auf das zugeführte n-Butanal, zugesetzt wurden. Die Temperatur am

10 Eingang der Katalysatorschüttung betrug 102°C, am Ausgang betrug sie 137°C. Der Wasserstoffdruck betrug 40 bar.

Der Reaktionsaustrag hatte die folgende Zusammensetzung (wasserfrei):

15 Butanal	0	Gew.-%
n-Butanol	99,68	Gew.-%
Di-n-butylether	0,01	Gew.-%
Butylbutyrat	0,24	Gew.-%
Butyraldehyd-di-n-butylacetal	0,07	Gew.-%

20

Die Carbonylzahl, als Maß für den Restaldehydgehalt des Rohbutanols betrug 0,1 mg/g Rohbutanol. Die Carbonylzahl verschlechterte sich auch nach 60 Tagen Betriebsdauer nicht.

25 Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

In der oben beschriebenen Apparatur wurde ein Katalysator gemäß DE-A 26 28 987, der im nichtreduzierten Zustand 24 Gew.-% Nickel, berechnet als NiO, 8 Gew.-% Kupfer, berechnet als CuO, 2,0 Gew.-%

30 Mangan, berechnet als MnO, auf 66 Gew.-% SiO₂ als Trägermaterial enthielt, in reduzierter Form in den Reaktor gefüllt. Zur Reduktion war der Katalysator bei 200°C solange im Wasserstoffstrom behandelt worden, bis sich kein Wasser mehr bildete.

35 Am Kopf des Reaktors wurden 500 Gew.-Teile n-Butanal, 15 Gew.-Teile Wasser und 5000 Gew.-Teile im Kreis geführtes Rohbutanol eingeleitet und eine solche Menge einer Lösung von Kaliumhydroxid in n-Butanol diesem Gemisch zudosiert, dass der Zulauf 7 Gew.-ppm Kaliumhydroxid, bezogen auf zugeführtes Butanal, enthielt. Der

40 Druck im Reaktor betrug 38 bar, die Temperatur am Eingang der Katalysatorschüttung betrug 126°C, am Ausgang des ersten Reaktors war sie auf 150°C angestiegen.

Der Hydrieraustrag hatte nach 142 Tagen Betriebsdauer die folgende Zusammensetzung (wasserfrei):

45

10

Butanal	0,01 Gew.-%
n-Butanol	99,41 Gew.-%
Di-n-butylether	0,04 Gew.-%
Butylbutyrat	0,02 Gew.-%
5 Butyraldehyd-di-n-butylacetal	0,53 Gew.-%

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß)

In die oben beschriebenen Apparatur wurden 960 kg eines Katalysa-
10 tors eingebaut, der 19,6 Gew.-% Kupfer und 0,2 Gew.-% Natrium auf
einem Träger von Silicagel-Kugeln mit einem Durchmesser von
3-6 mm enthielt. Der Katalysator wurde vorreduziert.

Am Kopf des 1. Reaktors wurde ein Hydrierzulauf, der aus
15 425 Gew.-Teilen n-Butanal und 5000 Gew.-Teilen im Kreis geführtem
Rohbutanol zusammengesetzt war, aufgegeben. Der Wasserstoffdruck
im Reaktor betrug 36 bar, die Temperatur am Eingang der Katalysa-
torschüttung betrug 81°C, am Ausgang des ersten Reaktors betrug
sie 115°C. Das gewonnene Rohbutanol hatte die folgende Zusammen-
20 setzung (wasserfrei):

n-Butanol	99,44 Gew.-%
Di-n-Butylether	0,01 Gew.-%
Butylbutyrat	0,01 Gew.-%
25 Butyraldehyd-di-n-Butylacetal	0,44 Gew.-%

Die Carbonylzahl nach DIN 53 173 als Maß für den Restaldehydge-
halt wurde zu 0,15 mg/g Rohbutanol ermittelt.

30 Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

Wie in Beispiel 4 beschrieben, wurde ein Hydrierzulauf aus 425
Gew.-Teilen n-Butanal und 5000 Gew.-Teilen Rohbutanol hydriert,
wobei dem Hydrierzulauf 32 Gew.-ppm Kaliumhydroxid, bezogen auf
35 das zugeführte n-Butanal, zugesetzt wurden. Die Temperatur am
Eingang der Katalysatorschüttung betrug 81°C, am Ausgang betrug
sie 111°C. Das gewonnene Rohbutanol hatte die folgende Zusammen-
setzung (wasserfrei):

40 n-Butanol	99,81 Gew.-%
Di-n-Butylether	0 Gew.-%
Butylbutyrat	0,04 Gew.-%
Butyraldehyd-di-n-Butylacetal	0,02 Gew.-%

45 Die Carbonylzahl, als Maß für den Restaldehydgehalt betrug
<0,01 mg/g Rohbutanol.

11

Beispiel 6a (nicht erfindungsgemäß)

Wie in Beispiel 4 beschrieben, wurden 985 kg eines vorreduzierten Katalysators eingebaut, der 24,1 Gew.-% Kupfer und 0,27 Gew.-% Natrium auf einem Träger von Silicagel-Kugeln mit einem Durchmesser von 3-6 mm enthielt.

Der Katalysator wurde wie oben angegeben mit einem Hydrierzulauf belastet, der aus 650 Gew.-Teilen n-Butanal und 5000 Gew.-Teilen im Kreis geführtem Rohbutanol zusammengesetzt war.

Der Wasserstoffdruck im Reaktor betrug 36 bar, die maximale Temperatur in der ersten Katalysatorschüttung betrug 126°C, im zweiten Reaktor betrug sie 120°C. In dieser Weise wurde der Reaktor 120 Tage lang betrieben. Das dabei gewonnene Rohbutanol hatte die folgende Zusammensetzung (wasserfrei):

n-Butanol	99,12 Gew.-%
Di-n-Butylether	0,01 Gew.-%
20 Butylbutyrat	0,02 Gew.-%
Butyraldehyd-di-n-Butylacetal	0,78 Gew.-%

Die Carbonylzahl nach DIN 53 173 als Maß für den Restaldehydgehalt wurde zu 0,1 g/g Rohbutanol ermittelt.

25

Beispiel 6b (erfindungsgemäß)

Die Hydrierapparatur wurde unter identischen Bedingungen wie Versuch 6a weiter betrieben. Dem Hydrierzulauf wurden 10 Gew.-ppm Kaliumhydroxid, bezogen auf das zugeführte Butanal, zugegeben. Bereits 48 h später hatte der Austrag die folgende Zusammensetzung:

n-Butanol	99,82 Gew.-%
35 Di-n-Butylether	0 Gew.-%
Butylbutyrat	0,05 Gew.-%
Butyraldehyd-di-n-Butylacetal	0,04 Gew.-%

Die Carbonylzahl als Maß für den Restaldehydgehalt betrug 0,02 mg/g Rohbutanol.

Dieses Beispiel zeigt, dass die vorteilhaften Wirkungen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch bei bereits in längerem Gebrauch befindlichen Katalysatoren erzielt werden und sich die Effekte rasch einstellen.

12

Beispiel 7

Es wurde ein Hydrierkatalysator nach DE-A 26 28 987 der folgenden Zusammensetzung verwendet:

5

24 Gew.-% Nickel, ber. als NiO
 8 Gew.-% Kupfer, ber. als CuO
 2,2 Gew.-% Mangan, ber. als Mn₃O₄
 0,6 Gew.-% Natrium, ber. als Na₂O

10 Rest SiO₂

Die Hydrierung wurde in der oben beschriebenen Apparatur bei den dort angegebenen Bedingungen durchgeführt. Beide Reaktoren wurden mit insgesamt 1600 l des bei 300°C im Wasserstoffstrom vorredu-

15 zierten Katalysators gefüllt.

Der Hydrierzulauf, der aus 360 bis 475 kg Butanalgemisch und 4200 kg Rohbutanol zusammengesetzt war, wurde den beiden Reaktoren in der Weise zugeführt, dass die Flüssigkeitsbelastung pro

20 m² Reaktorquerschnittsfläche bei 30 bis 40m³ lag. Das Rohbutanol war vorher dem Hydrieraustrag des ersten Reaktors zum Zwecke der Rückführung entnommen worden. Die Temperatur über die Schüttung des ersten, adiabatisch betriebenen Reaktors betrug etwa 30°C.

25 Die Zusammensetzung der Hydrierausträge wurde vor der Destillation gaschromatographisch ermittelt.

Es wurden 4 Versuche gefahren. Bei den Versuchen A und B wurde keine Base zugesetzt (nicht erfindungsgemäß). Bei den erfindungs-

30 gemäßen Versuchen C und C wurden jeweils 10 Gew.-ppm Kaliumhydroxid, bezogen auf den Aldehydzulauf, zudosiert. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

35		A:	B:
	Einsatzstoffe:	370 kg Butanalgemisch 4200 kg Rohbutanol	430 kg Butanalgemisch 4200 kg Rohbutanol
40	Temperatur am Eingang des 1.Reaktors:	138°C	144°C
	Druck:	35 bar	35 bar

45

13

Zusammensetzung des Hydrieraustrags:

	A:	B:
Butanale:	0,006 Gew.-%	0,007 Gew.-%
Butanole:	99,2 Gew.-%	99,44 Gew.-%
Di-n-butylether:	0,19 Gew.-%	0,32 Gew.-%
Butylbutyrat:	0,03 Gew.-%	0,03 Gew.-%
Butyraldehyd-di-butylacetal:	0,53 Gew.-%	0,57 Gew.-%

10

	C:	D:
Einsatzstoffe:	430 kg Butanalgemisch 4200 kg Rohbutanol	485 Kg Butanalgemisch 4200 kg Rohbutanol
Base:	10 Gew.-ppm KOH	10 Gew.-ppm KOH
Temperatur am Eingang des 1.Reaktors:	150°C	150°C
Druck:	35 bar	35 bar

25 Zusammensetzung des Hydrieraustrags:

	C:	D:
Butanale:	0,01 Gew.-%	0,02 Gew.-%
Butanole:	99,5 Gew.-%	99,44 Gew.-%
Di-n-butylether:	0,01 Gew.-%	0,02 Gew.-%
Butylbutyrat:	0,02 Gew.-%	0,02 Gew.-%
Butyraldehyd-di-butylacetal:	0,46 Gew.-%	0,50 Gew.-%

35 Aus diesen Ergebnissen folgt, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Basenzusatzes die Hydriertemperatur und demzufolge die Raumzeit-Ausbeute erhöht werden kann, ohne dass die Erhöhung der Hydriertemperatur zu einer Zunahme der Etherbildung führt.

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gesättigten C₃-C₂₀-Alkoholen,
5 bei dem man einen flüssigen Hydrierzulauf, der wenigstens einen C₃-C₂₀-Aldehyd enthält, in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Gases über ein Bett eines Hydrierkatalysators leitet, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Hydrierzulauf eine darin
10 homogen lösliche Menge einer salzartigen Base [M⁺]_n [Aⁿ⁻] zusetzt, worin [M⁺] für ein Alkalimetallion oder das Äquivalent eines Erdalkalimetallions; [Aⁿ⁻] für ein Anion einer Säure mit einem pK_s-Wert von mehr als 2, und n für die Wertigkeit des Anions steht.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als salzartige Base ein Alkalimetallhydroxid und/oder Alkalimetallcarbonat verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
20 dass man dem Hydrierzulauf eine solche Menge salzartiger Base zusetzt, die auf Neutralisationsäquivalent-Basis 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bezogen auf den im Hydrierzulauf enthaltenen Aldehyd, Kaliumhydroxid entspricht.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierzulauf ein inertes Verdünnungsmittel enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man
30 als inertes Verdünnungsmittel denjenigen Alkohol verwendet, der das Hydrierungsprodukt des im Hydrierzulauf enthaltenen Aldehyds ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ~~dadurch~~
35 gekennzeichnet, dass der C₃-C₂₀-Aldehyd ausgewählt ist unter Propanal, n-Butanal, iso-Butyraldehyd, Hexanal, Ethylhexanal, Ethylhexenal, Nonenal, Nonanal, Decanal, Decenal sowie den Hydroformylierungsprodukten von Trimerpropylen, Tetramerpropylen, Dimerbuten oder Trimerbuten.

40

45

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C29/141 C07C31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)
WPI Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 097 390 A (HYDROCARBON RESEARCH INC) 3 November 1982 (1982-11-03) claims; examples	1-6
Y	----	1-6
Y	EP 0 004 122 A (STAMICARBON) 19 September 1979 (1979-09-19) claims; examples	1-6
X	---- WO 99 31035 A (FISCHER ROLF HARTMUTH ; BASF AG (DE); KRUG THOMAS (DE); PAUL AXEL ()) 24 June 1999 (1999-06-24) page 2, line 1 - line 10 page 6, line 44 - page 7, line 4; claims; examples -----	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 October 2001

Date of mailing of the international search report

07/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seufert, G

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2097390	A	03-11-1982	US 4433184 A	21-02-1984
			BE 892968 A1	26-10-1982
			CH 651538 A5	30-09-1985
			DE 3214432 A1	18-11-1982
			ES 511666 D0	16-04-1983
			ES 8305782 A1	16-07-1983
			FR 2504523 A1	29-10-1982
			JP 1666259 C	29-05-1992
			JP 3032533 B	13-05-1991
			JP 57181029 A	08-11-1982
			NL 8201095 A	16-11-1982
			ZA 8202326 A	30-03-1983
EP 0004122	A	19-09-1979	NL 7802694 A	17-09-1979
			DE 2961112 D1	10-12-1981
			EP 0004122 A2	19-09-1979
			ES 478538 A1	01-11-1979
			US 4247718 A	27-01-1981
WO 9931035	A	24-06-1999	DE 19756171 A1	01-07-1999
			CN 1281425 T	24-01-2001
			WO 9931035 A1	24-06-1999
			EP 1042260 A1	11-10-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C29/141 C07C31/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 097 390 A (HYDROCARBON RESEARCH INC) 3. November 1982 (1982-11-03) Ansprüche; Beispiele	1-6
Y	-----	1-6
Y	EP 0 004 122 A (STAMICARBON) 19. September 1979 (1979-09-19) Ansprüche; Beispiele	1-6
X	WO 99 31035 A (FISCHER ROLF HARTMUTH ; BASF AG (DE); KRUG THOMAS (DE); PAUL AXEL () 24. Juni 1999 (1999-06-24) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 10 Seite 6, Zeile 44 - Seite 7, Zeile 4; Ansprüche; Beispiele -----	1-6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Oktober 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seufert, G

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2097390	A	03-11-1982	US	4433184 A	21-02-1984
			BE	892968 A1	26-10-1982
			CH	651538 A5	30-09-1985
			DE	3214432 A1	18-11-1982
			ES	511666 D0	16-04-1983
			ES	8305782 A1	16-07-1983
			FR	2504523 A1	29-10-1982
			JP	1666259 C	29-05-1992
			JP	3032533 B	13-05-1991
			JP	57181029 A	08-11-1982
			NL	8201095 A	16-11-1982
			ZA	8202326 A	30-03-1983
EP 0004122	A	19-09-1979	NL	7802694 A	17-09-1979
			DE	2961112 D1	10-12-1981
			EP	0004122 A2	19-09-1979
			ES	478538 A1	01-11-1979
			US	4247718 A	27-01-1981
WO 9931035	A	24-06-1999	DE	19756171 A1	01-07-1999
			CN	1281425 T	24-01-2001
			WO	9931035 A1	24-06-1999
			EP	1042260 A1	11-10-2000